

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

DEGRADACE TISKAŘSKÉ ČERNĚ S PIGMENTEM KOSTNÍ ČERŇ
V DŮSLEDKU KONZERVOVÁNÍ PAPÍRU

Aneta Valášková

Bakalářská práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Aneta Valášková**
Osobní číslo: **C13231**
Studijní program: **B3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Degradace tiskařské černě s pigmentem kostní černě
v důsledku konzervování papíru**
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte literaturu zabývající se problematikou historických tisků tištěných tiskařskou černí na papír. Zaměřte se především na problematiku konzervování těchto tisků. Získané poznatky zpracujte v teoretické části práce.
2. V rámci experimentální části práce připravte vzorky tiskařské černě s pigmentem kostní černě na ručním papíru. Část vzorků vystavte urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. Stárnuté i nestárnuté vzorky vystavte vybraným metodám konzervování papíru. Část takto ošetřených vzorků vystavte opětovně urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. Na všech vzorcích vyhodnoťte mechanickou stabilitu vrstvy tiskařské černě.
3. Získané poznatky diskutujte v závěrečné části práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Hana Holická, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 7.7. 2017

Aneta Valášková

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat své rodině a také příteli za morální a finanční podporu během studia.

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu práce Ing. Haně Holické, Ph.D. za její rady a čas, který mi věnovala při provádění experimentů a vyhodnocování výsledků. Děkuji také pracovníkům Národního archivu v Praze.

ANOTACE

Cílem této bakalářské práce bylo sledovat vliv jednotlivých metod konzervování na vzorky, které byly urychleně stárnuty při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti. Na tiskařskou čern byl použit pigment kostní čern a jako pojivo byl použit lněný olej. Teoretická část se zabývá historií knihtisku, degradací papíru, tiskařskou černí, lněným olejem, vlivem jednotlivých metod (neutralizace a dezinfekce). V experimentální části na vzorcích byl prováděn oděr a pomocí spektrofotometru byla sledována mechanická stabilita barvové vrstvy.

klíčová slova:

tiskařská čern, kostní čern, lněný olej, dezinfekce, neutralizace

ANNOTATION

The aim of this thesis was to observe the influence of particular methods of conservation on samples which were exposed to temperature of 80 °C and relative humidity of 65% in order to speed up their process of aging. Bone black pigment was used as a printing black ink while linseed oil was used as paste. The theoretical part of this thesis deals with history of letterpress, degradation of paper, printing black ink, linseed oil, as well as the influence of particular methods (neutralization and disinfection). In the experimental part, galling was performed on the samples and mechanical stability of the colour layer was observed using a spectrophotometer

keywords:

printing black ink, bone black, linseed oil, disinfection, neutralization

Obsah

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Historie knihtisku	11
1.2 Historie použití pigmentů a barviv	12
1.3 Tiskařská čern.....	13
1.3.1 Černé pigmenty	13
1.3.2 Rostlinné oleje.....	14
1.4 Ochrana archívalií.....	17
1.5 Degradace tiskovin	18
1.6 Neutralizace (odkyselení) papíru	20
1.6.1 Metoda individuálního odkyselení papíru	20
1.6.2 Hromadné odkyselování.....	22
1.7 Dezinfekce papíru.....	24
1.8 Metody urychleného stárnutí	24
1.8.1 Působení tepla za vlhka při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti	25
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1 Použité materiály	26
2.1.1 Tiskové papíry.....	26
2.1.2 Tiskařská čern	26
2.2 Použité přístroje.....	26
2.2.1 Nátiskový stroj IGT C1 A IGT pipeta.....	26
2.2.2 Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC	27
2.2.3 Oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester	27
2.2.4 Spektrofotometr X-Rite GretagMacbeth SpectroEye	27
2.3 Experimentální postup.....	27
2.3.1 Příprava vzorků	27
2.3.2 Urychlené stárnutí vzorků	29

2.3.3	Ošetření vzorků	29
2.3.4	Hodnocení změn mechanické stability tiskařské černě.....	30
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
2.1	Vliv urychleného stárnutí	31
3.1	Vliv jednotlivých metod konzervování papíru na stabilitu nestárnutých vzorků.....	32
3.2	Vliv jednotlivých metod konzervování papíru na stabilitu stárnutých vzorků.....	33
3.3	Vliv následného stárnutí na stabilitu ošetřených vzorků	34
3.3.1	Vzorky ošetřené MMMK	34
3.3.2	Vzorky ošetřené hydrogenuhličitaný	35
3.3.3	Vzorky ošetřené systémem Bookkeeper	36
3.3.4	Vzorky ošetřené etoxenem	37
3.3.5	Vzorky ošetřené butanolem.....	38
4	ZÁVĚR	39
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Mastné kyseliny obsažené ve lněném oleji	15
Tabulka 2	Přehled připravených vzorků.....	28
Tabulka 3	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky nestárnuté, stárnuté po dobu 30 a 60 dní.	31
Tabulka 4	Hodnoty barvové odchylky pro nestárnuté vzorky	32
Tabulka 5	Hodnoty barvové odchylky pro stárnuté vzorky	33
Tabulka 6	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené MMMK.....	34
Tabulka 7	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené hydrogenuhličitany	35
Tabulka 8	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené systémem Bookkeeper	36
Tabulka 9	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené parami etoxenu.....	37
Tabulka 10	Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené butanolem.....	38

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1	Vliv urychleného stárnutí na mechanickou stabilitu tiskařské černě	31
Graf 2	Vliv konzervačních metod na mechanickou stabilitu nestárnutých vzorků	32
Graf 3	Vliv konzervačních metod na mechanickou stabilitu stárnutých vzorků	33
Graf 4	Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených MMMK ..	34
Graf 5	Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených hydrogenuhličitany	35
Graf 6	Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí systému Bookkeeper.....	36
Graf 7	Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí etoxenu.....	37
Graf 8	Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí butanolu.....	38

ÚVOD

Při archivaci je jedním z problémů přirozené stárnutí tiskovin. Stárnutí nelze zabránit, ale byly vyvinuty metody konzervování, které jej alespoň zpomalí. Tiskovina by měla pro archivaci být v co nejlepším stavu. Tiskovina se odírá běžně, například když obracíme stránky knížky.

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit jak moc je barвовá vrstva na tiskovině po ošetření jednotlivými metodami mechanicky stabilní. Byla použita tiskařská čern, která byla používána v minulosti a dnes by měla být určena pro archivaci.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Historie knihtisku

První tisky vytvořili Číňané v 6. století, kde využívaly dřevěné bloky, do kterých byl vyřezán obraz nebo text. Později bylo tisknuto pomocí výměnných, znovupoužitelných liter. V 13. století začali na Dálném východě tisknout pomocí kovových liter, tato technologie byla zastavena, protože nebyla vhodná k tisku obrazového písma.

Roku 1440 došlo k významné události, kdy Johannes Gutenberg v německé Mohuči vynalezl formu, kde bylo možné odlévat písmena a tak zavedl vyměnitelné litery, které se mohly opakovaně používat.

První vytištěnou knihou knihtiskem byla Bible, která se díky vyměnitelným literám mohla zkontrolovat a případně upravit. Nejprve byla vytvořena patrice, která byla použita jako razidlo. Následně v měkčím kovu vznikla matrice. Litery byly vyrobeny ze slitiny olova, cínu a antimonu. Poté byly sestavovány řádky a tak se pomocí liter sestavila celá stránka, která po tisku byla rozebrána.

Na Gutenbergův dřevěný lis byla sazba upevněna v rámu a upnutá do lisu. Na tiskovou formu byla nanesena barva pomocí tampónu. Navrch byl položen arch papíru a pomocí otáčení kola byla dřevěná deska přibližována k tiskové formě s barvou a papírem. Díky tlaku byl zhotoven otisk.

Gutenbergův vynález se rozšířil po celé Evropě, kde další tiskaři vyvinuli různé typy písma, které jsou používány až do dnes.

Později byly šrouby lisů nahrazeny pákovým mechanismem a dřevo železem. První takový lis byl zkonstruován roku 1800 hrabětem ze Stanhope. V roce 1814 byly na válcovém lisu s parním pohonem, který konstruoval Frederich Koenig, tištěny noviny The Times. Pro malé náklady byly používány šlapací lisy.

Ruční sazba byla drahá, pomalá a bylo potřeba mnoho sazečů. Ruční sazbu později nahradil sázečí stroj Linotype, kde sazeč mohl psát text na klávesnici, pomocí které vkládal mosazné formy do kanálků a i s mezerami vytvářel řádky. Poté byly řádky odlévány a tak vznikl pevný řádek liter. [1]

1.2 Historie použití pigmentů a barviv

Jeskynní malby dokazují, že pigmenty byly již používány v pravěku. Lidé používali kromě zvířecí krve i pigmenty anorganického původu a to hlavně hlinky a okry, které po jemném roztlučení a smísení s tukem byly používány jako malířské barvy. Okry se nacházejí v různých barevných tónech. Žluté okry obsahují oxid-hydroxid železitý a červené oxid železitý. Pálením žluté okry červenají. Hlinky se v přírodě vyskytují v mnoha barevných kombinacích. Nejznámější je siena, která pálením mění barvu ze žluté v ohnivě červenou.

Většinou obrys zvířat byl proveden manganatou černí (burel) a vymalován červeným nebo žlutým okrem.

K barvení se také používaly pigmenty a barviva organického původu. Vznikají přeměnou rostlinných nebo živočišných látek, dnes se vyrábí uměle.

Mezi nejznámější patří červený karmín, který se vyrábí z vysušených těl hmyzu červce nopálového, který cizopasí na mexických kaktusech. Nahnědlé barvivo bylo získáno z vaku sépie, která jej vypouští, když se cítí v nebezpečí. Žlutá barva gumiguta byla získána z rozemleté zaschlé šťávy stromu *Garcinia morela*. Červenohnědá dračí krev byla vyráběna z indických palem. Z černých pigmentů to byla slonová čern, která se vyráběla pálením slonoviny. Modré barvivo jménem indigo, patří mezi nejstarší barviva.

Už ve středověku byly používané pigmenty, které se získávaly zpracováním nerostů, například mletím, sušením a chemickou úpravou. Příkladem může být modrá barva, která byla získávána z azuritu, zelená se připravovala z malachitu apod. Pigmenty se připravovaly i uměle. Mezi uměle vyrobené pigmenty patří olovnatá běloba, neapolská žluť, egyptská modř, berlínská modř, zinková běloba.

V 19. století byly objeveny další pigmenty, například chromové žlutě, poté následovaly chromové oranže a červeně, dále oxid chromitý, chromová zeleň, litopon.

Do 20. století se řadí výroba titanové běloby, která má vynikající barvivost, kryvost a je chemicky odolná. [2]

1.3 Tiskařská čern

Základem tiskařské černi jsou černé pigmenty, které jsou rozptýlené v pojivu – lněný olej. Její příprava byla jednoduchá. Jemně rozetřené pigmenty se smísí v předepsaném poměru se lněným olejem. Mísení se v historii provádělo nejdříve ručně třením na kamení, později hnětením v plechových nádobách. [3]

1.3.1 Černé pigmenty

Černé pigmenty se řadí mezi nejstarší skupinu pigmentů, které mají vynikající tiskové vlastnosti. Obsahují více či méně čistý amorfni uhlík.

Černé pigmenty jsou chemicky inertní a odolné vůči působení světla či zvýšené teplotě. Mají výborné tiskové vlastnosti, v tiskových barvách jsou v pojivu dispergovány. Černé pigmenty se dělí z hlediska suroviny a způsobu výroby na černě a saze. [3]

Černě

V přírodě se vyskytuje čistý černý uhlík jen jako grafit. Ostatní černě se získávají z organických látek a to uměle, zuhelnatěním organických látek. Černě oproti sazím mají nižší obsah uhlíku a obsahují určité množství popela, avšak mají velkou kryvost a barvivost.

Mezi nejkvalitnější druhy rafinovaných kostních černí se řadí slonová čern. Slonové černě se v současnosti téměř nevyrábí a jsou nahrazovány kostní černí. Slonové a kostní černě byly vyráběny zuhelnatěním rozemletých a odmaštěných kostí ve vzduchotěsných retortách. Vznikající černě mají hluboký odstín, dobré krytí. Kostní černě mají hluboký černý tón, který se blíží plynovým sazím.

Černě mohou být také na bázi rostlinných zbytků. Dříve bylo vhodné bukové dřevo, které se zpracovávalo suchou destilací. Na výrobu pigmentu se používaly jen zbytky klasu, větvičky, slupky atd.

Nejnámější je révová čern, která se vyrábí zuhelnováním zbytku révy a hroznu po vinobraní. Révová čern se skládá z uhlíku a také z menší části z popela, který obsahuje fosforečnan, uhličitan a sulfid vápenatý a také malé množství uhličitanu draselného. Tyto černě mají dobrou smáčivost, a proto se používají do vodových barev. [3] [5]

Saze

Saze, nebo-li kopt jsou látky organického původu, které obsahují kromě jemných částic amorfniho uhlíku, také mastné nečistoty, obvykle vysokomolekulární látky, většinou aromatické povahy extrahovatelné acetonem. Čím jsou částice jemnější, tím hlubší je černý tón.

Používají se zde také krášlidla (organická barviva), které prohlubují černý odstín u sazí.

Saze vznikají nedokonalým spalováním organických látek za nepřístupu vzduchu. Řadí se mezi nejkvalitnější pigmenty, protože mají výbornou kryvost, barvivost a světlostálost. Na rozdíl od černí jsou špatně mísitelné s ostatními pigmenty, od nichž se časem odlučují a vyplavují. Jejich značnou nevýhodou jsou adsorpční schopnosti. Saze se dělí do několika skupin.

Plamenné saze jsou známy již od středověku. Byly vyráběny nedokonalým spalováním borového dřeva v pecích. Dříve se spalovalo v ocelových pecích, dnes se používají chlazené pece komorové, kde se spaliny usazují. Saze obsahují minerální příměsi, které určují vydatnost a sytost pigmentů.

Příprava lampových sazí je známa již od středověku a připravují se nedokonalým spalováním rostlinných olejů a tuků v upravených knotových lampách. Lamy byly otevřené nádoby s olejem, opatřené třtinovým kratiknotem. Po zapálení knotu se plamen dotýkal porcelánového komínku a tak byly odváděny kouřové plyny. Pomocí pírků se usazeniny sbíraly ze stěn. [4] Kvalita sazí byla dána i regulací přívodu vzduchu a paliva. Saze mají výbornou kryvost a sametový vzhled.

Nejvyšší kvalitu vykazují plynové saze, které mají výbornou kryvost a jsou sytě černé. Získávají se spalováním plyných uhlovodíků, kde nejlepší používanou surovinou je zemní plyn. Princip výroby je založen na styku redukční části plamene se studenou plochou, kde se plynové saze vylučují. [3] [5]

1.3.2 Rostlinné oleje

Po chemické stránce jsou rostlinné oleje triacylderiváty glycerolu (dříve nazývané triglyceridy), jsou to tedy estery glycerolu se třemi různými mastnými kyselinami.

Tyto kyseliny mají sudý počet uhlíků a jsou to nasycené nebo nenasycené mastné kyseliny. Z nasycených kyselin, které jsou v oleji obsaženy, to mohou být například: kyselina kapronová (C6), kyselina palmitová (C16), kyselina stearová (C18). Nejběžnější nenasycené kyseliny jsou kyseliny olejová, linolová a linolenová (jsou to všechny kyseliny s osmnácti atomy uhlíku s jednou, dvěma nebo třemi dvojnými vazbami). [5]

Stupeň nenasycenosti se určuje jodovým číslem a udává se v % halogenu adovaného na dvojnou vazbu. Dělí se na tři skupiny: vysychavé, polovysychavé a nevysychavé oleje.

Vysychavé oleje – jodové číslo mají vyšší než 170. V tenké vrstvě na nesavém podkladu zasychají na tvrdý film 2–4 dny. Do této skupiny patří olej lněný, tungový, perrilový, oiticikový.

Polovysychavé oleje – mají jodové číslo 100-170 . V tenké vrstvě na nesavém materiálu zasychají na pevný film několik dní. Film je však měkčí a eleastičtější. Příkladem je olej sojový, slunečnicový, řepkový, konopný.

Nevysychavé oleje – mají jodové číslo pod 100. Ani po dlouhém zasychání nevytvářejí pevný film, který zůstává stále tekutý. Patří sem olej ricinový, kokosový, podzemnicový, olivový. [6]

Lněný olej

Nejčastěji používaným olejem pro tiskařské černě byl lněný olej, který se získával lisováním či extrakcí lněných semen.

Jako pojídlo pro výrobu tiskařské černi se nepoužívá lněný olej, ale zpracovává se na fermež. Jeho zahřátím na 300 °C dojde k částečné polymeraci a oxidaci lněného oleje za zvýšení jeho viskozity a hutnosti. Pro knihtisk se připravují řidší fermeže. Za vyšších teplot lze ve lněném oleji rozpustit oxidy a soli těžkých kovů (Pb, Mn), které katalyzují jeho přechod do pevné fáze. Nejvhodnější je použít soli těchto kovů s mastnými kyselinami, které se lehčeji rozpouštějí. Takto vyrobené fermeže jsou po rychlém zaschnutí lesklé. [3]

Barevné změny lze sledovat u vysychavých olejů, zejména při uchovávání ve tmě. Nejvíce žloutnou oleje, kde je ve velkém množství obsažena kyselina linolenová. Ke žlutému zbarvení přispívají složky, jako jsou diketony a kovové soli enolů. Tyto produkty jsou slabé a velká změna barvivosti se neprojeví. Žloutnutí ve tmě je povrchová reakce, která vyžaduje přítomnost dusíku a aminů v atmosféře a vede k tvorbě žlutých sloučenin, obsahujících pyrrolové jádro. Pyrrol je bezbarvý, ale může poskytovat tmavé autooxidační produkty různé struktury. [7]

Mastné kyseliny, které jsou obsaženy ve lněném oleji lze vyčíst z tabulky 1. Složení mastných kyselin ve lněném oleji se mohou lišit kvůli původu lnu.

Tabulka 1 Mastné kyseliny obsažené ve lněném oleji

mastná kyselina	označení	Zastoupení [%]
α-linolenová	C 18 : 3	~ 50
linolová	C 18 : 2	~ 16
olejová	C 18 : 1	~ 20
palmitová	C 18 : 0	~ 7
stearová	C 18 : 0	~ 4

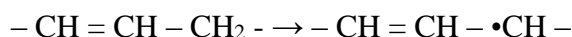
Lněné oleje zasychají mechanismem oxypolymerace, protože obsahují velké množství kyseliny linolenové a další nenasycené mastné kyseliny. [7]

Oxypolymerace

Je to chemický mechanismus, který probíhá u pojiv, jejichž hlavní složkou jsou olejové alkydy a vysychavé rostlinné oleje, které přecházejí na pružný pevný film pomocí vzdušného kyslíku. Oxypolymerace je radikálová reakce. [5]

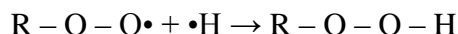
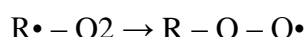
V praxi existuje mnoho faktorů, které oxypolymeraci ovlivňují, například tloušťka filmu, vliv světla, míra předpolymerace oleje atd. [7]

Reaktivními centry oxypolymerace jsou dvojně vazby nenasycených mastných kyselin, resp. methylenové skupiny v sousedství těchto dvojných vazeb. Reaktivita methylenové skupiny vyžaduje aktivační energii, která je potřebná k odštěpení vodíku za vzniku methylenového radikálu. Aktivační energie je do systému dodána ve formě světla nebo zvýšené teploty.

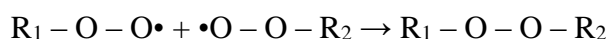
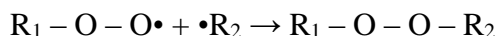
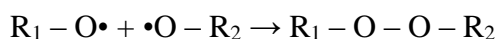
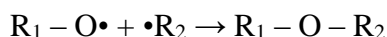
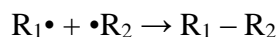


Aktivační energii vzniku radikálu se snižuje s počtem dvojných vazeb v alifatickém řetězci a také s jejich konjugovaným systémem. Reaktivita s kyslíkem vzrůstá v řadě kyselina olejová, linolová, linolenová, eleostearová a oleje s vyšším obsahem reaktivnějších kyselin mají větší schopnost oxypolymerace.

Radikál ochotně reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxyradikálů, které následně rekombinují na hydroperoxydy.



Nežádoucí reakcí je tvorba hydroperoxidů, protože nevede k zesíťování filmu. Hydroperoxydy se velmi neochotně rozpadají a obnovují v řetězci aktivní radikálové centrum ($R - O\bullet$). Dochází k terminačním reakcím radikálů, které způsobují propojení určitých molekul. [5]



1.4 Ochrana archívalií

Lidstvo již od počátku vytvářelo některé knižní a listinné celky z důvodu dlouhodobějšího uchování do budoucnosti ve stavu, který by umožnil jej použít k prostudování, k nahlédnutí nebo k využití informace v nich obsažené.

Písemné památky bylo nutné dostatečně ochránit před různým poškozením následkem zřícení budovy, výbuchu, a nebo před živelnými pohromami. Je však nutno zdůraznit, že materiálová struktura dokumentu podléhá stárnutí, které nelze zastavit, ale jen do jisté míry zpomalit pro dlouhodobější zachování písemných památek.

Preventivní péče je jedna z neúčinnějších konzervátorských a restaurátorských metod. Konzervace hledá způsob, jak předejít poškození archívalie a restaurátorství sleduje zlepšení fyzických stavů dokumentů, což se neobejde bez zásahu do jeho fyzické podstaty.

Každý materiál je ovlivněn řadou vlivů, jejichž přítomnost urychluje degradační proces, který zkracuje životnost dokumentu a stává se příčinou narušení až rozpadu dokumentu. Degradaci faktory lze rozdělit na vnitřní a vnější. Vnitřní degradační faktory si s sebou materiál nese už z výroby, jedná se například o kvalitu podložky, psacích a tiskových látek. Do vnějších faktorů patří teplo, světlo, vlhkost, prach, biologičtí škůdci apod. Tyto zmíněné faktory působí nezávisle, jejich účinky se navzájem ovlivňují a tak stěžují možnost účinné ochrany.

Preventivní péče zahrnuje zajištění vhodných klimatických podmínek, tedy relativní vlhkosti a teploty vzduchu, ochrany před účinky světla, ochrany před prachem a plynným znečištěním, vhodné ukládací podmínky pro písemné památky apod. Ochrana památek zahrnuje všechna nezbytná opatření, jejichž cílem je uchování písemných památek v nejlepší formě. [3] [8]

Počátky ochrany písemných dokumentů spadají do třetí čtvrtiny 19. a poté na počátek 20. století. Před tím šlo spíše o nepromyšlené konzervační zásahy. V českých zemích v období mezi dvěma světovými válkami byla zřízena první konzervační pracoviště, kde byly špatné podmínky (prostory bez denního světla, bez vody a dostatečného odvětrávání). Ke zlepšení došlo v roce 1934, kde vznikla nová účelová budova pro konzervaci písemných památek. V roce 1936 byly zahájeny konzervační práce také v dílně Archivu ministerstva vnitra. Koncem čtyřicátých let 20. století tato dílna přesídlila do nové zrekonstruované budovy, kde byly fotochemické laboratoře a konzervační laboratoře. V roce 1949 byla konzervační laboratoř vybavena dezinfekční komorou, nainstalováno odsávací zařízení pro digestoř a mnoho dalšího. [8]

1.5 Degradace tiskovin

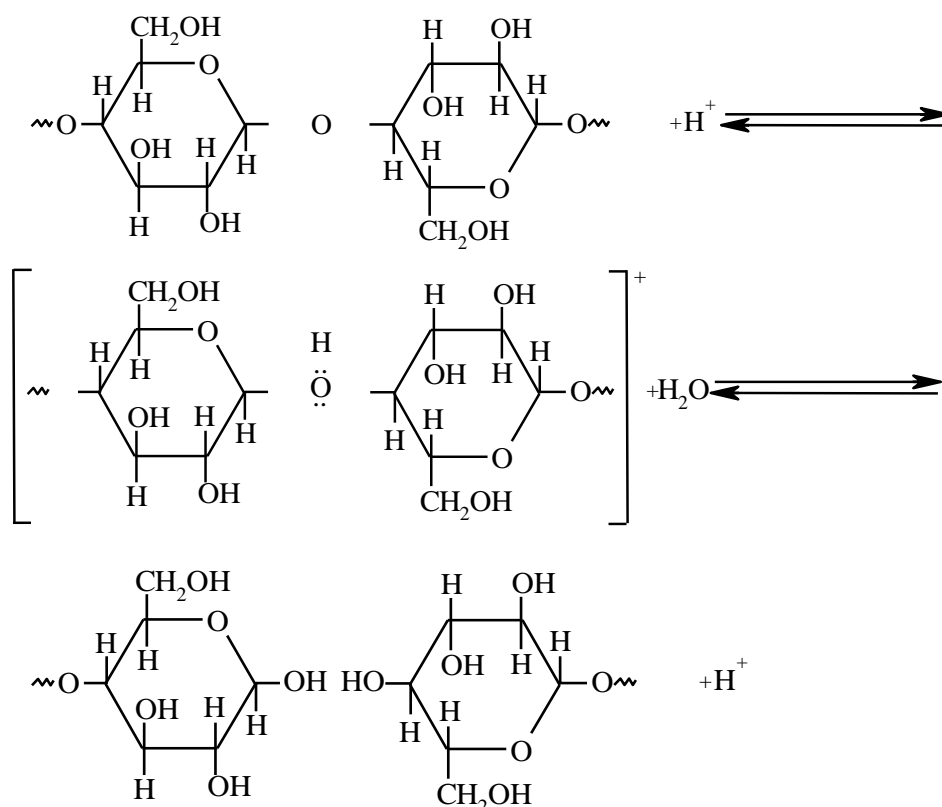
Pevnost papíru závisí především na kvalitě celulóзовých vláken. Při jakémkoliv typu destrukce vláken dochází k jejich postupnému zkracování, což se projevuje ve ztrátě pevnosti papíru. Hlavními příčinami degradace tiskoviny je kyselá hydrolyza celulózy a biologické napadení papíru. [3]

Kyselá hydrolyza celulózy

Hydrolyza je rozklad chemických vazeb působením vody. Glykosidická vazba v celulóze je stabilní v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí, ale v kyselém prostředí tato vazba podléhá hydrolyze a dochází ke zkracování polymerního řetězce (snižování polymeračního stupně) a ztrátě mechanických vlastností papíru.

Hydrolytický rozklad glykosidické vazby celulózy probíhá v několika krocích. V prvním kroku reaguje katalyzující vodíkový kationt s kyslíkovým atomem glykosidické vazby. V dalším kroku, který je velmi pomalý, dochází za přítomnosti molekuly vody ke štěpení vazby C₁-O-C₄ a ke krácení polymerního řetězce. V posledním kroku se uvolňuje kationt. [3]

Zjednodušené schéma:



Hlavní zdroje vodíkových kationtů v papíru:

- 1) Kamenec (dodekahydrát síranu hlinitodraselného) nebo síran hlinitý, který byl používán s pryskyřičnými mýdly ke klížení papíroviny ve hmotě. Ve vlhkém prostředí hydrolyzuje za vzniku kyseliny sírové.
- 2) Kyselinotvorné oxidy (SO_2 a NO_x) jsou adsorbovány a pronikají do kapilárního systému papíru. Zde reagují s přítomnou vodou za vzniku kyseliny sírové a dusičné.
- 3) Karboxylové skupiny, které vznikají oxidací hydroxylových skupin celulózy katalyzované ionty kovů. [3]

Biologické napadení papíru

Biologické škůdce dělíme do tří skupin: mikroorganismy, hmyz a hlodavci.

Mikroorganismy působí na papír ze všech výše vyjmenovaných škůdců nejvíce a dělí se do dvou skupin: bakterie a mikroskopické houby nebo-li plísně.

Bakterie jsou organismy, které mají velikost okolo 1 μm . Do úložných prostorů jsou zaneseny personálem, pohybem materiálu nebo vzduchem. Bakterie jsou nebezpečné jen za určitých podmínek, protože velikosti stravují jen povrch struktury organických látek.

Největším nebezpečím pro písemné památky jsou plísně, které patří pod skupinu houbovitě organismy. Na napadených materiálech vytváří viditelné stopy v podobě plísnových porostů (mycelia), které jsou tvořené vlákny (hyfami). Na myceliu jsou rozmnožovací orgány, které produkují výtrusy (spory).

Život hub začíná klíčením spory ve vláknu. K jejímu růstu je zapotřebí vysoká relativní vlhkost prostředí (90-100 %). Růst hub nastává při teplotě 18- 20 °C. Vlákno v době klíčení získává živiny přímo ze spory, po určité době potřebuje živiny z prostředí, kde spora vyklíčila. Houby potřebují ke svému přežití organické a některé anorganické látky. Některé houby, které jsou vybaveny vhodnými enzymy, rozkládajícími i látky složitější, jako je škrob a celulóza.

Papír se občas nevyhne i napadením hmyzem. Existují jen dvě skupiny hmyzu, které se živí papírem, a to rybenky a pisivky muzejní. Rybenky domácí jsou stříbřité, štíhlé a mají zúžené tělo, vyžadují vlhko a teplo. Živí se hlavně celulózou, která je obsažena v papíru. Pisivka muzejní, která dosahuje velikosti asi 2 mm, někdy připomíná mšici. Živí se plísněmi, celulózou, řasami a dalšími organickými materiály.

Na poničení papíru i knih se podílí i další hmyz. Mohou to být larvy červotočů, které napadají dřevěné regály a také knihy, které jsou v regálech uloženy.

Napadnout památky mohou i příslušníci čeledi myšovitých. Mohou to být krysy, potkani, a nebo také myši. Jsou velmi nebezpeční i pro člověka, protože přenášejí mnoho nález. [3]

1.6 Neutralizace (odkyselení) papíru

Neutralizace je konzervační technologie, která má za cíl chemicky ošetřit a také ochránit papírový dokument. Je to technologický postup, kterým odstraníme kyselost papíru, tj. zabráníme jeho degradaci. Do papíru se zavede tzv. alkalická rezerva, která je ve formě uhličitanu vápenatého a nebo uhličitanu hořečnatého. Alkalická rezerva vytváří zálohu pro budoucnost, neutralizuje kyseliny v papíru v důsledku přirozeného stárnutí a absorpce vzdušných oxidů síry a dusíku. Vlákná papíru jsou chráněna před poškozením až do doby, kdy se alkalická rezerva vyčerpá. [9] [10]

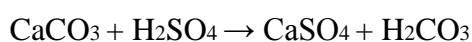
Papír je poškozován a rozkládá se působením chemické reakce tzv. kyselé hydrolyzy glykosidické vazby celulózy. Tato reakce se projevuje křehnutím papírové hmoty. Dalším důležitým faktorem, který urychluje degradaci papíru je stoupající obsah síry, dusíku, ozonu a dalších škodlivých látek nacházející se v ovzduší. [9]

Přibližně v období před 19. stoletím byl papír vyráběn ze staré lněné, konopné a bavlněné suroviny či jejich směsi. Papír vyráběný z rostlinných látek měl výbornou trvanlivost, protože neměl nízké pH. Později, kdy byla po papíru vyšší poptávka se papír vyráběl ze dřeva, kterého byl dostatek. Zásadní nevýhodou bylo zhoršení mechanických, optických a chemických vlastností papíru, které jsou způsobené používáním nestabilní dřevoviny a kyselého klížení. [9]

Metody neutralizace (odkyselování) můžeme rozdělit na dvě základní skupiny, které budou popsány v následující kapitole. [3]

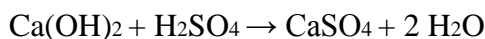
1.6.1 Metoda individuálního odkyselení papíru

První odkyselovací technikou je individuální odkyselování, při kterém se manuálně ošetřují jednotlivé listy dokumentu. Dříve se k odstranění kyselin z papíru využívala voda, která se ukázala jako neúčinná. K odkyselování se využívají uhličitanu kovů alkalických zemin, hlavně uhličitan vápenatý a hořečnatý. Jsou to látky, které se k papíru chovají šetrně a reagují s kyselinami za vzniku neutrálních solí. Mechanismus jejich vzniku v papíru může být různý, ale reakce s kyselinami je stejná a probíhá dle rovnice:



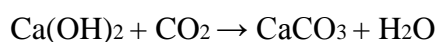
Kyselina uhličitá se rozkládá na oxid uhličitý a vodu, které unikají do atmosféry.

Existuje několik neutralizačních postupů vzniku uhličitanu v papíru. K nejstarším neutralizačním činidlům řadíme hydroxidy vápníku a bária, kde hydroxid barnatý je jedovatý. Reakce s kyselinou probíhá dle této rovnice:

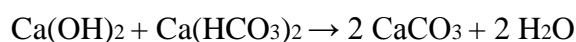


S hydroxidem barnatým je možné pracovat i v bezvodém metanolovém roztoku.

Alkalická rezerva uhličitanu vzniká postupnou reakcí se vzdušným oxidem uhličitým podle následující rovnice:



Tato reakce se později urychlovala namočením do další lázně, která obsahovala hydrogenuhličitan vápenatý:



Vysoké hodnoty pH roztoku hydroxidu poškozují papír i tiskovou barvu a proto se musí používat zředěné roztoky s hodnotou pH do 9,5. Nejvíce se využívají neutralizační činidla hydrogenuhličitan vápníku a hořčíku. Připravují se dle rovnice:



Reakce probíhá sycením vodné suspenze uhličitanů oxidem uhličitým. V papíru, namočeném a následně vysušeném, vznikají uhličitanu podle rovnice v opačném směru. Zjistilo se, že tímto způsobem vzniká nedostatečná alkalická rezerva (kolem 0,2 % CaCO_3), protože hydrogenuhličitan vápenatý má malou rozpustnost (0,156 g/100 ml vody)

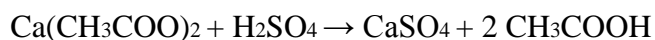
Hydrogenuhličitan hořečnatý je ve vodě více rozpustný a má za následek vznik větší alkalické rezervy (až 0,5 %). Dvojnásobnou koncentrací hydrogenuhličitanu získáme tak, že nahradíme výchozí uhličitan hořečnatý oxidem hořečnatým. Reakce probíhá dle rovnice:



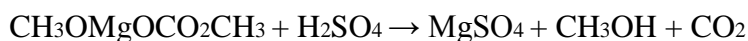
Existují neutralizační technologie namáčení papíru ve vodné suspenzi uhličitanu vápenatého nebo hořečnatého. Nepatrná rozpustnost uhličitanu vápenatého a vysoká

rozpuštěnost uhličitanu hořečnaté nedochází v tomto případě k vytvoření alkalické rezervy, která chrání papír v budoucnosti před kyselou degradací.

Octany vápníku, hořčíku a barya jsou velmi rozpustné soli a změnou koncentrací jejich roztoku umožňuje zvyšovat neutralizační účinnost. Odkyselování probíhá dle rovnice:



Neutralizace roztokem octové kyseliny se provádí dvěma způsoby. U metody jednostupňové se jedná o neškodnou, slabou kyselinu, která časem vyprchá, ale nelze ji doporučit. Dvoustupňová metoda, kde se kyselina octová neutralizuje v lázni s uhličitanem amonným. Zároveň převádí alkalickou rezervu z formy octanů na uhličitanu. Dříve se používaly soli barnaté, ale v současné době se využívá metanolový roztok methoxymagnesiummethylkarbonátu (MMMK). Reaguje s kyselinou dle rovnice:



Používají se 1 až 2% roztoky MMMK v metanolu. Alkalická rezerva je asi 2 % uhličitanu hořečnatého a vzniká přebytkem MMMK v papíru, který reaguje se vzdušným oxidem uhličitým. Po ošetření se pH ustálí na hodnotě 8 až 9.

K nedostatkům individuálních postupů řadíme časovou a cenovou náročnost, knižní dokumenty se musí rozvázat a ošetřovat stránku po stránce. [3]

1.6.2 Hromadné odkyselování

Druhou skupinou jsou technologie hromadného odkyselování (mass deacidification). Tyto technologie odkyselování papírových dokumentů mechanizují i automatizují. Tato technologie je řízena strojními systémy, které chemicky ošetřují a jsou zacílené na neutralizaci kyselin v papírovém nosiči a také na zavedení alkalické rezervy. [10]

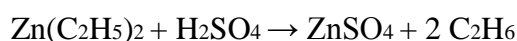
Od metody hromadného odkyselování se očekává zvýšení počtu ošetřených knih a ošetření vázaných svazků. Existuje celá řada technologií hromadného odkyselování, které musí splňovat určité požadavky. [3] [10]

Wei T'o

Tento proces užívá roztok MMMK ve freonu. Papíry se musí předsušit ve vakuové sušárně na obsah 0,5 % vody a poté se přemístí do reakčního tanku, kde se zalijí neutralizačním roztokem na dobu 20 minut. Přebytek roztoku se odčerpá do zásobníku a zbytky jsou odvětrány snížením tlaku v tanku. Papíry se musí ohřívat mikrovlnami, protože dojde k průdkému poklesu teploty. Po odstranění rozpouštědla zneutralizovaný papír začne kondicionovat. [3]

Akzo proces (DEZ)

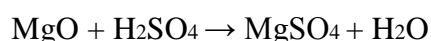
Využívá se plynné médium, kde se používá látka dietylzinek (DEZ) a reaguje s kyselinami dle rovnice:



Reakcí se zbytkovou vlhkostí vzniká alkalická rezerva, která se objevuje v podobě oxidu zinečnatého. Proces probíhá pouze ve vakuové komoře. Komora je naplněna dusíkem z důvodu snížení obsahu vody v papíru, neutralizace trvá přibližně 12 hodin. Poté jsou zbytky DEZ likvidovány pomocí alkoholu a komora je odvětrána. V současnosti se nevyužívá kvůli jedovaté těkavé kapalině DEZ. [3]

Bookkeeper

Tento proces využívá disperzní mikročástice oxidu hořečnatého v perfluorheptanu. Přídavkem tenzidů lze zabránit agregaci jeho částic. Odkyselení probíhá dle rovnice:



Oxid hořečnatý má extrémně nízkou rozpustnost ve vodě (0,0006 g/100 ml). Měření hodnot pH nelze skutečně určit kyselost vláken celulózy. U technologie Bookkeeper III jsou použity čtyři válcové vertikální nádoby se speciálním nosičem pro uchycení knih. Nádobu je s knihami zaplavena disperzi MgO. Poté je s knihami pohybováno asi 12–15 minut pomocí držáku. V poslední fázi jsou knihy vytaženy nad odkyselovací roztok a přebytečná disperze je vypouštěná. Držák s knihami se přemístí do odpařovací nádoby, odpařena kapalina ve vakuu a recyklována. Proces trvá celkem 16 hodin. [3]

1.7 Dezinfekce papíru

Písemné památky jsou velmi často skladovány v prostorách s vysokou vlhkostí. Zde mohou růst mikroorganismy ve formě plísní nebo bakterií. Archiválie jsou ošetřeny dezinfekcí. K dezinfekci dojde i při jiné operaci (např. bělení).

Dezinfekci lze provést: ponořením do roztoku dezinfekční látky, tamponováním, nátěrem, postřikem, vložením mezi filtrační papíry nasycené dezinfekční látkou nebo působením par dezinfekční látky.

Musí se dodržet určitá koncentrace a doba působení dezinfekčního přípravku. Dezinfekční látky musí splňovat požadavky na vysokou smrtící účinnost pro mikroorganismy a neškodnost pro člověka. Dezinfekce by měla mít dlouhodobý vliv. Dezinfekční přípravky se dělí na chemické a fyzikální.

Dezinfekční přípravky fyzikální působí na některé fyzikální činitele a tím vyvolají devitalizační reakce, které usmrtí bakterie a plísně. Lze využít i ionizační záření pro hromadnou dezinfekci písemných památek. Pro likvidaci rozsáhlých plísní se využívá společné působení tepla a radiace. Mikrovlny mají také dezinfekční účinky a jsou používány k vysoušení mokrých papírů.

Chemické přípravky působí chemickou reakcí na likvidaci mikroorganismů. Nejvíce využívány jsou alkoholy, které způsobují denaturaci bílkovin mikroorganismů. Dezinfekční účinek má methanol, ethanol, propanol, butanol a amylalkohol. Jejich páry jsou účinné a šetrné. Dalším chemickým prostředkem mohou být fenoly. Samotný fenol se pro nízkou účinnost nepoužívá. V zahraničí se využívá preventol, jehož páry jsou účinné. Alkylační činidla mění vlastnosti nukleových kyselin a likvidují mikroorganismy. Etylenoxid je účinný, ale toxický. [3]

1.8 Metody urychleného stárnutí

Stárnutí papíru je proces, který vede k nezvratným změnám vlastností papíru. V dnešní době je možné vytvořit podmínky pro urychlené stárnutí. Působením zvýšené teploty lze prakticky do několika hodin simulovat změny, které v papíru nebo lepence nastanou během několika let.

Existuje norma ISO 5630 Papír a lepenka, která dává podmínky pro urychlené stárnutí.

Norma se skládá ze sedmi částí:

1. Působení tepla za sucha při teplotě 105 °C, ISO 5630/1
2. Působení tepla za vlhka při teplotě 90 °C a 25% relativní vlhkosti, ISO 5630/2
3. Působení tepla za vlhka při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti, ISO 5630/3
4. Působení tepla za sucha při teplotě 120 °C nebo 150 °C, ISO 5630/4
5. Vystavení zvýšené teplotě při 100 °C, ISO 5630/5
6. Vystavení atmosférickému znečištění (oxid dusičitý), ISO 5630/6
7. Vystavení světlu, ISO 5630/7

Podrobněji bude popsána norma ISO 5630/3, která byla použita v bakalářské práci.

1.8.1 Působení tepla za vlhka při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti

Předposlední částí normy 5630/3 je urychlené stárnutí, které využívá vlhké teplo 80 °C a relativní vlhkost 65 %. Zkouška se provádí bez přístupu světla a jsou využívány klimatizační skříně s automatickou kontrolou. Rychlost cirkulace je (50 ± 25) ml/min, teplota vzduchu je $(80 \pm 0,5)$ °C a relativní vlhkost se pohybuje v rozmezí (65 ± 2) %. [11]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

Pro experimentální část bakalářské práce byl použit ruční papír. Tisková barva se skládala z kostní černě a lněného oleje.

2.1.1 Tiskové papíry

Byl použit ruční papír z Velkých Losin. Plošná hmotnost tohoto papíru je 120 g.m^{-2} . Jeho složení je 60 % bavlny a 40 % lnu.

Papír také obsahuje klíždla ve formě 2% roztoku želatiny s 4% přídavkem kamence. Ruční papír má neutrální pH.

2.1.2 Tiskařská čern

Na přípravu tiskařské černě byl použit pigment kostní čern a pojivo lněný olej.

Tiskařská čern obsahuje 40 hm. % pigmentu kostní černě (Beinschwarz 47100) a 60 hm. % lněného oleje. Černý pigment byl dodán firmou Kremer Pigmente.

Jako pojivo byl použit předpolymerovaný lněný olej 3227, který je vyráběn firmou Umton. Tento olej patří do tzv. stand oil. Olej je viskózní kapalina a neobsahuje žádné těkavé organické látky. Viskozita tohoto pojiva je asi 7 Pa.s.

2.2 Použité přístroje

2.2.1 Nátiskový stroj IGT C1 A IGT pipeta

Nátiskový stroj od firmy IGT C1 je konstruován pro zkušební nátisk ofsetových barev. Stroj IGT C1 se rozděluje na barevníkovou a tiskovou část. Barevníková část se skládá ze dvou hliníkových válců a jednoho pryžového válce. Do tiskové části patří tiskový váleček s gumovým držákem polohy pro potiskovaný materiál a tlakový válec. Tlak je možné nastavit na hodnotu 100–1000 N, tisková rychlost je 0,3 m/s. Pro každý typ tiskové barvy jsou používány válečky z různých materiálů a roztoky pro čištění válečků musí být šetrné k povrchům válců. Barva je na vrchní gumový válec barvicí části nanášena prostřednictvím IGT pipety.

2.2.2 Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC

Klimatizační komora pro urychlené stárnutí působením tepla ve vlhké atmosféře. Tato komora vyhovuje podmínkám normy ISO 5630/3, pro urychlené stárnutí působením tepla ve vlhké atmosféře, při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti.

2.2.3 Oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester

Ink Rub Tester je poloautomatický přístroj určený k testování odolnosti barvy vůči oděru. K testování je možno požit dvě závaží (0,9 kg a 1,8 kg), vykonávající obloukový pohyb a lze nastavit tři stupně rychlosti. Oděrem lze testovat suchá a mokrá barva.

2.2.4 Spektrofotometr X-Rite GretagMacbeth SpectroEye

Je to přenosný spektrofotometr vhodný pro měření barvových souřadnic, optických hustot, barvových odchylek, nárůstu tiskového bodu atd. Rozsah měření je 380–720 nm. Nastavení se provádí buď na samotném přístroji, nebo pomocí programu v počítači.

2.3 Experimentální postup

2.3.1 Příprava vzorků

Pro tisk vzorků byl použit nátiskový stroj IGT C1. Tlak při tisku byl nastaven na hodnotu 400 N. Ruční papír byl nastříhán na proužky o rozměrech 21 × 3,5 cm. Na válec barevníkové jednotky bylo pomocí pipety dávkováno 0,02 ml barvy. Rozvalování barvy trvalo 1 minutu. Poté byl přiložen k rozvalovacímu válci tiskový gumový válec, na který se barva navalovala asi 30 s. Poté byl tento tiskový válec zvážen pomocí laboratorních vah a byl proveden tisk na ruční papír. Následně po tisku byl válec znovu zvážen, a z rozdílu jeho hmotnosti před a po tisku bylo zjištěno množství barvy přenesené na papír, které se pohybovalo okolo 0,0414 g tj. 5,63 g/m². Celkem bylo natištěno 55 vzorků. Po tisku byly vzorky sušeny na vzduchu za laboratorní teploty a poté byla zjišťována optická hustota pomocí spektrofotometru. Každý vzorek byl měřen 3× a poté se hodnoty zprůměrovaly.

Připravené vzorky byly rozstříženy na poloviny a označeny symboly podle následného zpracování vzorků. Přehled připravených vzorků je uvedený v tabulce 2.

Tabulka 2 Přehled připravených vzorků

N	nestárnutý vzorek bez ošetření
NM	nestárnutý vzorek ošetřený MMMK
NH	nestárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitany
NBK	nestárnutý vzorek ošetřený systémem Bookkeeper
NE	nestárnutý vzorek ošetřený etoxenem
NBU	nestárnutý vzorek ošetřený butanolem
S	stárnutý vzorek bez ošetření
SM	stárnutý vzorek ošetřený MMMK
SH	stárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitany
SBK	stárnutý vzorek ošetřený systémem Bookkeeper
SE	stárnutý vzorek ošetřený etoxenem
SBU	stárnutý vzorek ošetřený butanolem
NS	nestárnutý vzorek bez ošetření následně stárnutý
NMS	nestárnutý vzorek ošetřený MMMK následně stárnutý
NHS	nestárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitany následně stárnutý
NBKS	nestárnutý vzorek ošetřený systémem Bookkeeper následně stárnutý
NES	nestárnutý vzorek ošetřený etoxenem následně stárnutý
NBUS	nestárnutý vzorek ošetřený butanolem následně stárnutý
SS	stárnutý vzorek bez ošetření následně stárnutý
SMS	stárnutý vzorek ošetřený MMMK následně stárnutý
SHS	stárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitany následně stárnutý
SBKS	stárnutý vzorek ošetřený systémem Bookkeeper následně stárnutý
SES	stárnutý vzorek ošetřený etoxenem následně stárnutý
SBUS	stárnutý vzorek ošetřený butanolem následně stárnutý

2.3.2 Urychlené stárnutí vzorků

Vzorky byly ponechány v klimatizační komoře dle normy ISO 5630/3, kde byly stárnuty ve vlhké atmosféře při 80 °C a 65% rel. vlhkosti po dobu 30 dnů. Část vzorků byla následně stárnutá po ošetření opět po dobu 30 dnů.

2.3.3 Ošetření vzorků

Ošetřování vzorků pomocí dezinfekce a neutralizace bylo uskutečněno v Národním archivu České republiky v Praze. Při jednotlivých metodách ošetřování byl použit stejný postup, jaký se pro ošetřování archiválií a dokumentů v Národním archivu běžně používá. Všechna ošetření probíhala za odborné asistence a dozoru zkušených pracovníků NA. Po ošetření byly vzorky uloženy do obálek z chemicky neutrálního papíru a byly uloženy v klimatizovaném prostředí.

Neutralizace

Neutralizace pomocí MMMK

Vzorky byly namočeny do roztoku 0,8% MMMK v metanolu po dobu jedné minuty. Kvůli bezpečnosti se pracovalo v digestoři. Pro vytahování vzorku z roztoku byla použita pinzeta a rukavice. Vzorky se po ošetření sušily za laboratorní teploty asi jednu hodinu.

Neutralizace vodním roztokem hydrogenuhličitanů

Vodní lázeň pro neutralizaci byla připravována v zařízení Herco obohacením demineralizované (DEMI) vody kationty Ca a Mg. DEMI voda je připravována reverzní osmózou a cílem je z vody odstranit kationty Na a Fe. DEMI voda je poté pouštěna přes dolomity a zde je obohacena kationty Ca a Mg. Hydrogenuhličitanů vznikají díky zavádění CO₂ do systému.

Při promíchávání se sleduje vodivost vodního roztoku, která měla hodnotu 2,40 mS.cm⁻¹ a také pH, které nabývalo hodnoty 7,87.

Samotná neutralizace byla vykonána ve vodním roztoku hydrogenuhličitanů v mělké nádobě. Vzorky byly namáčeny do vodní lázně, která byla obohacena směsí hydrogenuhličitanu vápenatého a hydrogenuhličitanu hořečnatého, namáčení vzorku trvalo 20 minut. Po uplynutí této doby byly vzorky umístěny do sušicího regálu, kde byly sušeny po dobu dvou dnů za laboratorní teploty.

Neutralizace systémem Bookkeeper

Před ošetřováním se suspenze MgO v perfluorheptanu krátce promíchala, aby bylo zamezeno sedimentaci částic MgO. Poté se jednotlivé vzorky ošetřily jen z nepotištěné strany krátkým postříkem v digestoři. Vzorky byly suché za několik minut.

Dezinfekce

Dezinfekce párami butanolu

Vzorky se umístily na rošt v dezinfekční komoře. Do misky byl nalit 96% vodný roztok butanolu. Vlhkost v komoře byla asi 80 % a teplota dosahovala 25 °C, doba expozice byla 48 hodin.

Dezinfekce etoxenem

Vzorky byly umístěny do papírových obálek a vloženy do speciálních kontejnerů s drátěnými stěnami (snadný přístup plynu) a umístěny v komoře. Do komory se zavedla vodní pára, až se dosáhlo 80% relativní vlhkosti vzduchu. Do komory byl zaveden etoxen, tlak byl 160 kPa při teplotě 30 °C. Dezinfekce trvala 16 hodin. Po uplynutí doby se plyn z komory odčerpál a katalyticky spaloval. Kontejner s dezinfikovaným materiálem byl umístěn do tunelu, kde probíhalo odvětrání zbytkového ethylenoxidu a také kontrola koncentrace etylenoxidu v ovzduší.

2.3.4 Hodnocení změn mechanické stability tiskařské černě

Pro hodnocení mechanické stability tiskařské černě byla použita metoda hodnocení odolnosti tisku vůči oděru, při které je hodnocena barvová odchylka oděrových stop a čistého papíru. Čím je hodnota barvové odchylky vyšší, tím menší je odolnost barvy vůči oděru, tím horší je mechanická stabilita barvy. Vzorky byly testovány pomocí přístroje Ink Rub Tester. Bylo použito závaží o hmotnosti 1,81 kg. Na přístroji byla nastavena rychlost 85 cyklů za minutu. Jako protikus pro odírání byl použit stejný materiál, na který se tisklo. Z každé skupiny připravených vzorků byly použity tři vzorky. Každý vzorek byl odírán 100 krát.

Pro měření barvové odchylky oděrových stop a čistého papíru byl použit spektrofotometr Gretag SpectroEye, na kterém byly nastaveny požadované parametry. Jako zdroj světla byl použit zdroj D50 a 2° pozorovatel. Pro měření barvové odchylky byl přístroj nakalibrován na absolutní bílou. Vzorky byly proměřeny na pěti místech papíru s oděrovými stopami a dané hodnoty byly zprůměrovány.

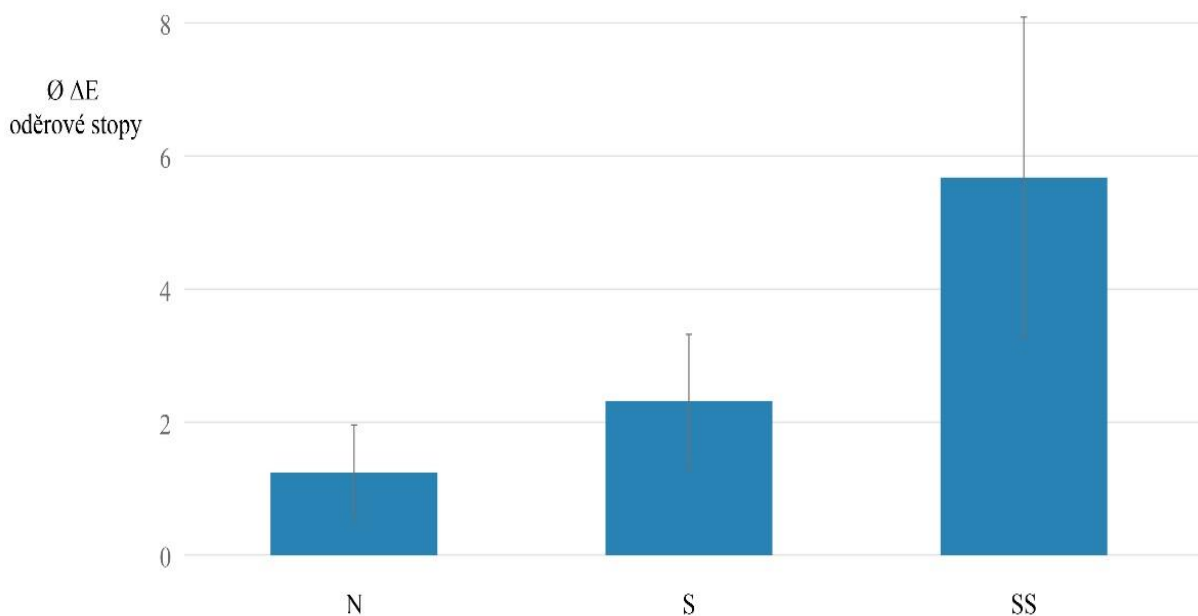
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

2.1 Vliv urychleného stárnutí

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro vzorky nestárnuté, stárnuté a následně stárnuté jsou uvedeny v tabulce 3 a v grafu 1.

Tabulka 3 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky nestárnuté, stárnuté po dobu 30 a 60 dní

	N	S	SS
Ø ΔE oděrové stopy	1,25	2,32	5,68
Směrodatná odchylka	0,715	1,004	2,403



Graf 1 Vliv urychleného stárnutí na mechanickou stabilitu tiskařské černě

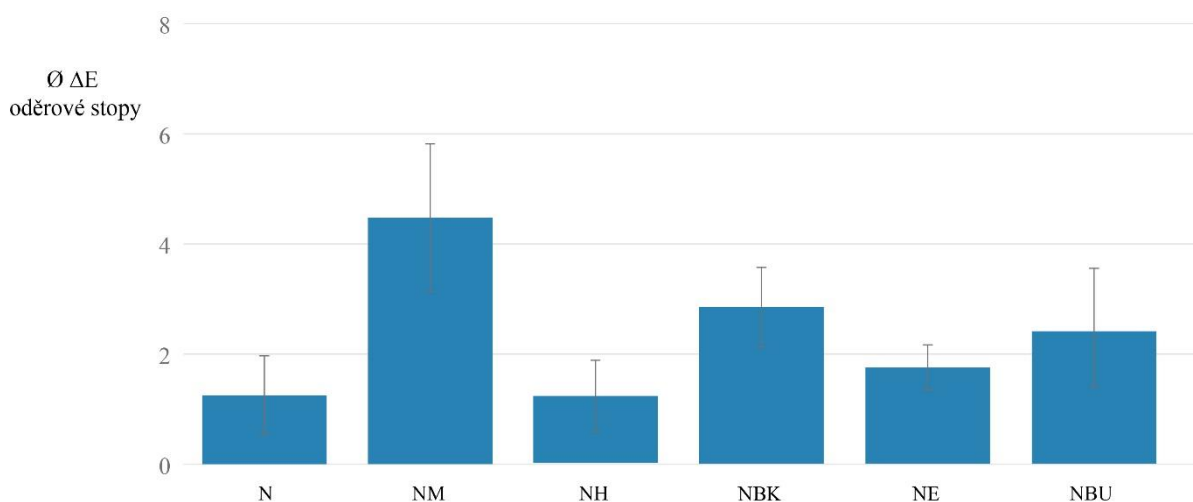
Z grafu je vidět, že vlivem urychleného stárnutí došlo ke snížení mechanické stability vrstvy tiskařské černě. Po 30 dnech urychleného stárnutí není toto snížení tak výrazné, podstatně výraznější je po dalších 30 dnech následného stárnutí.

3.1 Vliv jednotlivých metod konzervování papíru na stabilitu nestárnutých vzorků

Hodnoty barvé odchyly oděrových stop pro nestárnuté vzorky ošetřené jednotlivými konzervačními metodami jsou uvedeny v tabulce 4 a v grafu 2.

Tabulka 4 Hodnoty barvé odchyly pro nestárnuté vzorky

	N	NM	NH	NBK	NE	NBU
Ø ΔE oděrové stopy	1,25	4,47	1,22	2,84	1,75	2,40
Směrodatná odchyly	0,715	1,341	0,646	0,719	0,409	1,139



Graf 2 Vliv konzervačních metod na mechanickou stabilitu nestárnutých vzorků

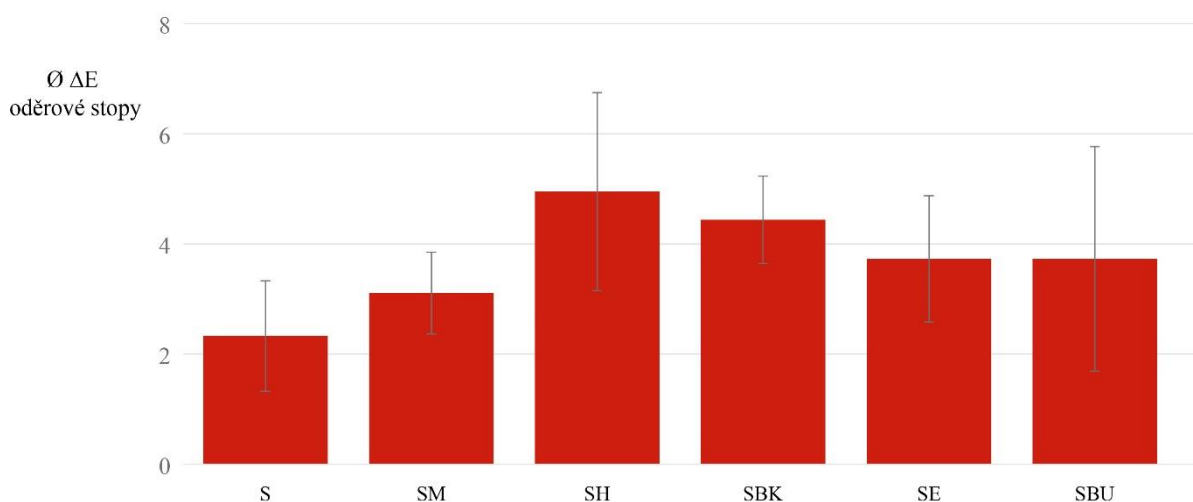
Jednotlivé konzervační metody způsobily různou změnu mechanické stability tiskařské černě u nestárnutých vzorků. Při použití hydrogenuhličitanů nedošlo ke snížení mechanické stability tiskařské černě. U všech ostatních metod k jejímu snížení došlo, největší snížení mechanické stability tiskařské černě způsobilo ošetření nestárnutých vzorků metodou MMMK.

3.2 Vliv jednotlivých metod konzervování papíru na stabilitu stárnutých vzorků

Hodnoty barvé odchyly oděrových stop pro stárnuté vzorky ošetřené jednotlivými konzervačními metodami jsou uvedeny v tabulce 5 a v grafu 3.

Tabulka 5 Hodnoty barvé odchyly pro stárnuté vzorky

	S	SM	SH	SBK	SE	SBU
Ø ΔE oděrové stopy	2,32	3,10	4,94	2,94	3,72	3,72
Směrodatná odchyly	1,004	0,744	1,799	1,267	1,146	2,039



Graf 3 Vliv konzervačních metod na mechanickou stabilitu stárnutých vzorků

U vzorků, které byly urychleně stárnuté a následně ošetřeny určitou metodou konzervování, došlo ke snížení mechanické stability tiskařské černě při všech metodách konzervování. K největšímu snížení mechanické stability došlo při použití hydrogenuhličitanů. Nejméně se mechanická stabilita tiskařské černě snížila při použití metody MMMK.

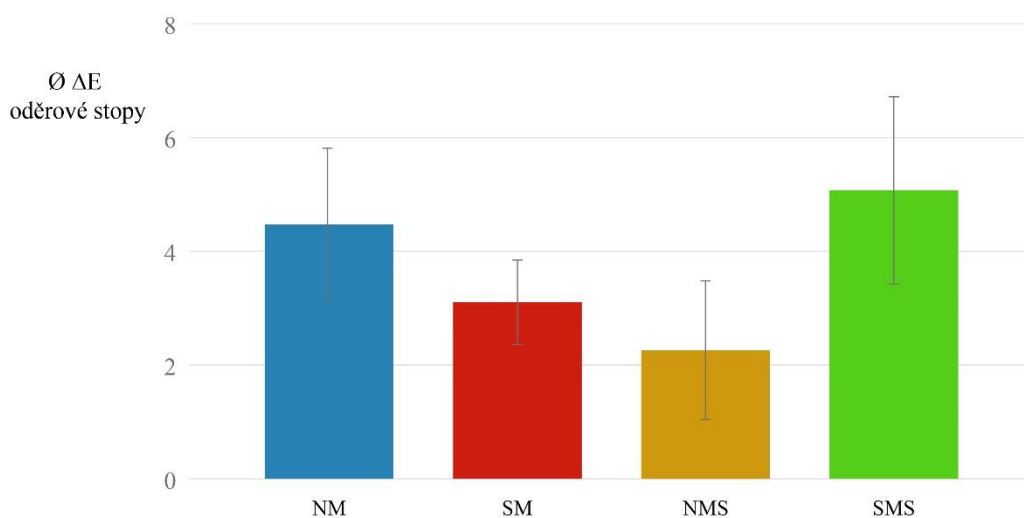
3.3 Vliv následného stárnutí na stabilitu ošetřených vzorků

3.3.1 Vzorky ošetřené MMMK

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro všechny vzorky ošetřené MMMK jsou uvedeny v tabulce 6 a v grafu 4.

Tabulka 6 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené MMMK

	NM	SM	NMS	SMS
Ø ΔE oděrové stopy	4,47	3,10	2,26	5,07
Směrodatná odchylka	1,341	0,744	1,219	1,647



Graf 4 Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených MMMK

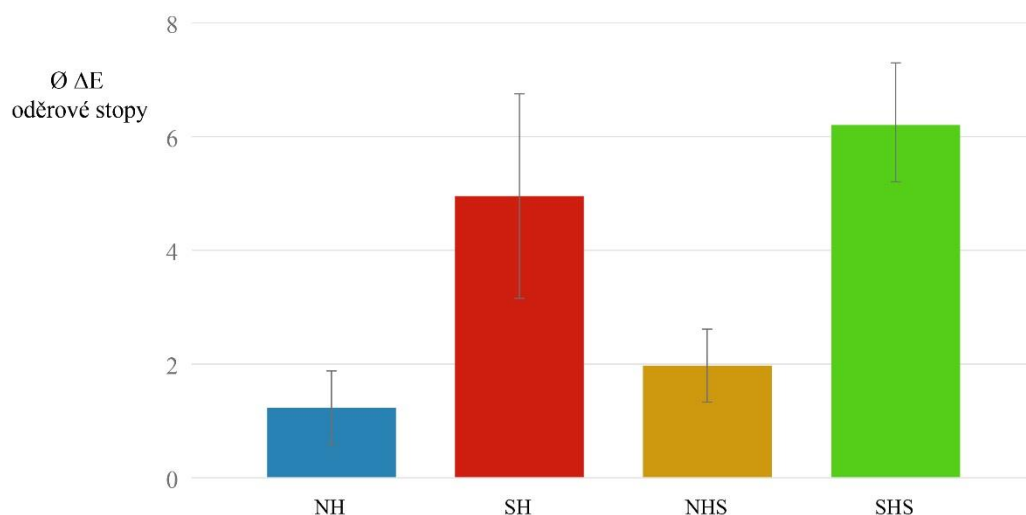
U nestárnutého vzorku ošetřeného MMMK došlo po následném stárnutí k zvýšení mechanické stability tiskařské černě, u vzorku stárnutého po následném stárnutí došlo k jejímu snížení.

3.3.2 Vzorky ošetřené hydrogenuhličitaný

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro všechny vzorky ošetřené hydrogenuhličitaný jsou uvedeny v tabulce 7 a v grafu 5.

Tabulka 7 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené hydrogenuhličitaný

	NH	SH	NHS	SHS
Ø ΔE oděrové stopy	1,22	4,94	1,96	6,19
Směrodatná odchylka	0,646	1,799	0,642	1,092



Graf 5 Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených hydrogenuhličitaný

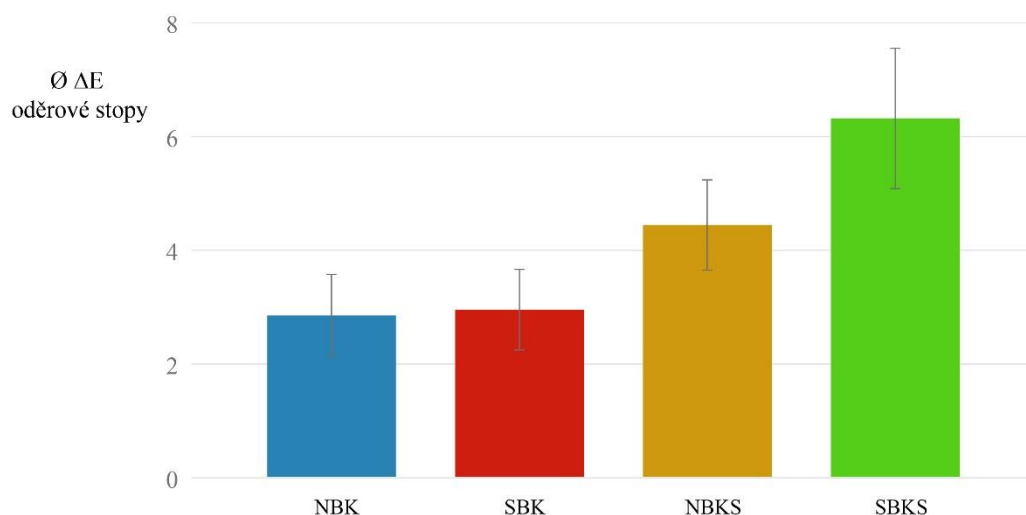
U vzorků neutralizovaných pomocí hydrogenuhličitanů došlo v důsledku následného stárnutí k poklesu mechanické stability tiskařské černě a to jak u vzorku nestárnutého, tak i u vzorku stárnutého.

3.3.3 Vzorky ošetřené systémem Bookkeeper

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro všechny vzorky ošetřené systémem Bookkeeper jsou uvedeny v tabulce 8 a v grafu 6.

Tabulka 8 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené systémem Bookkeeper

	NBK	SBK	NBKS	SBKS
Ø ΔE oděrové stopy	2,84	2,94	4,43	6,48
Směrodatná odchylka	0,719	1,267	0,708	0,794



Graf 6 Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí systému Bookkeeper

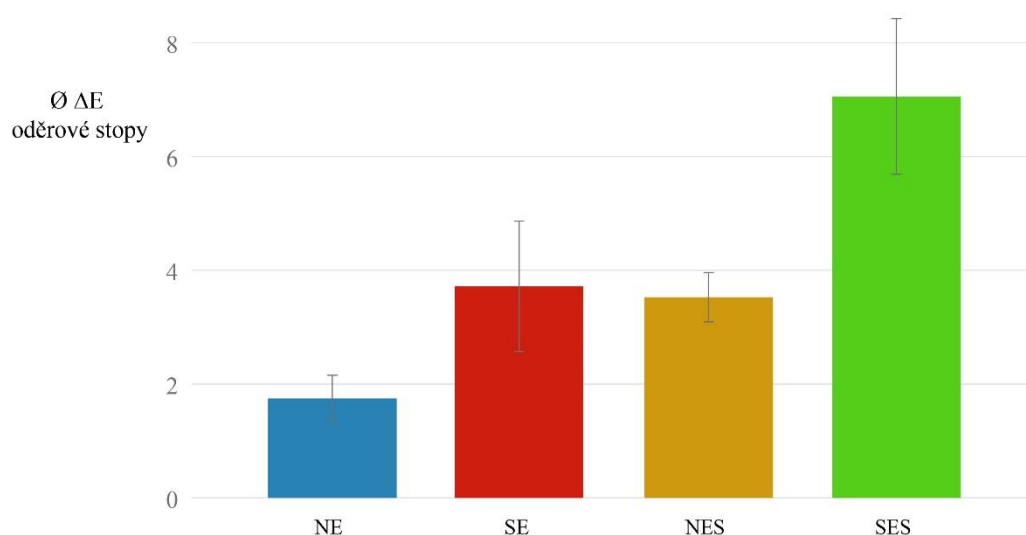
Při ošetření papíru systémem Bookkeeper nebyl téměř žádný rozdíl v mechanické stabilitě tiskařské černě u nestárnutého a stárnutého vzorku. V důsledku následného stárnutí došlo u obou vzorků ke snížení mechanické stability tiskařské černě, u vzorku stárnutého, bylo toto snížení podstatně výraznější.

3.3.4 Vzorky ošetřené etoxenem

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro všechny vzorky ošetřené etoxenem jsou uvedeny v tabulce 9 a v grafu 7.

Tabulka 9 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené parami etoxenu

	NE	SE	NES	SES
Ø ΔE oděrové stopy	1,75	3,72	3,53	7,06
Směrodatná odchylka	0,409	1,146	0,433	1,368



Graf 7 Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí etoxenu

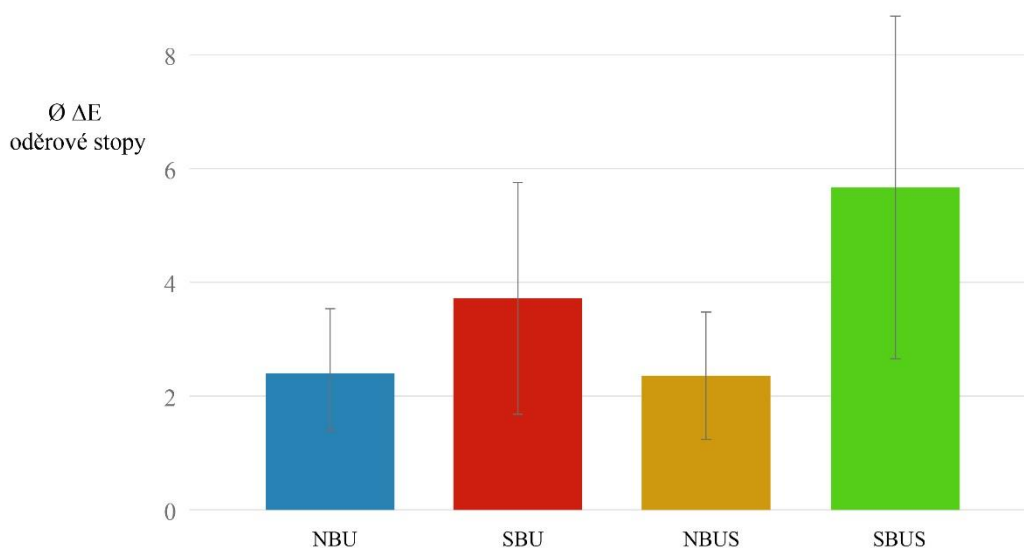
U vzorků, kde byla prováděna dezinfekce etoxenem došlo k poklesu mechanické stability tiskařské černě a to u nestárnutého a také stárnutého vzorku.

3.3.5 Vzorky ošetřené butanolem

Hodnoty barvové odchylky oděrových stop pro všechny vzorky ošetřené butanolem jsou uvedeny v tabulce 10 a v grafu 8.

Tabulka 10 Hodnoty barvové odchylky pro vzorky ošetřené butanolem

	NBU	SBU	NBUS	SBUS
Ø ΔE oděrové stopy	2,40	3,72	2,36	5,67
Směrodatná odchylka	1,139	2,039	1,118	3,012



Graf 8 Vliv následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě u vzorků ošetřených pomocí butanolu

U nestárnutého vzorku, který byl ošetřen butanolem, nedošlo po následném stárnutí téměř k žádnému rozdílu v mechanické stabilitě. U vzorku stárnutého po následném stárnutí došlo ke snížení mechanické stability.

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jaký má vliv dezinfekce a neutralizace na mechanickou stabilitu barvové vrstvy. Barva, která byla použita, se skládala s pigmentu a pojiva. Použitým pigmentem byla kostní čern a pojivem byl lněný olej. Byl použit ruční papír z Velkých Losin.

Vzorky byly vystavené urychlenému stárnutí za vlhka a tepla, poté na vzorcích byly použity jednotlivé metody konzervování papíru a znovu proběhlo urychlené stárnutí určitých vzorků. Následovalo hodnocení mechanické stability tiskařské černě s pigmentem kostní čern.

Mechanická stabilita barvové vrstvy byla vyhodnocována u všech neutralizačních a dezinfekčních metod. Odolnost barvové vrstvy se vyhodnocovala pomocí oděrového přístroje. K vyhodnocování byl použit spektrofotometr, kterým byla zjištěna barevná odchylka oděrových stop.

Mechanická stabilita nestárnutých vzorků byla nejmenší u metody MMMK a nejvyšší mechanická stabilita byla pozorována u hydrogenuhličitanu. U stárnutých vzorků tomu bylo naopak. Mechanická stabilita byla nejmenší u hydrogenuhličitanu a nejvyšší u metody MMMK.

U nestárnutých vzorků, které byly ošetřené neutralizací MMMK došlo po následném stárnutí k zvýšení mechanické stability. U nestárnutých vzorků, které byly ošetřené systémem Bookkeeper a butanolem nedošlo po následném stárnutí téměř k žádnému rozdílu v mechanické stabilitě. Nestárnuté vzorky ošetřené pomocí hydrogenuhličitanu a etoxenu docházelo po následném stárnutí k poklesu mechanické stability tiskařské černě. U vzorků stárnutých, které byly ošetřené jednotlivými metodami konzervace, došlo po následném stárnutí pokaždé ke snížení mechanické stability.

Díky této bakalářské práci byla zjištěna mechanická stabilita kostní černě vlivem určitých konzervací. Použití metod dezinfekce a neutralizace jsou velmi důležité pro zachování písemných památek do budoucnosti. Tohle téma bylo velmi zajímavé, protože jsem mohla vidět, jak se tiskoviny konzervují různými metodami.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BANN, David. Polygrafická příručka. V Praze: Slovart, 2008. ISBN 978-80-7391-029-7
- [2] ŠULCOVÁ, Petra. Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
- [3] ĎUROVIČ, Michal. Restaurování a konzervování archiválií a knih. V Praze: Paseka, 2002. ISBN 80-7185-383-6
- [4] ROŽAN, Josef a Otakar VANÍČEK. Pigmenty - práškové barvy: publikace pro techniky z oboru výroby pigmentů a spotřebitele, zejména v průmyslu nátěrových hmot, tiskových barev, plastických hmot, umělých vláken, v gumárenství, .. Praha: SNTL, 1959.
- [5] KADERÁBEK, Vladimír a Jan ČERNÝ. Polygrafické materiály. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1989. ISBN 80-85113-07-4.
- [6] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. Chemie filmtvorných látek. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7
- [7] HALENKOVIČ, Tomáš. Vliv dezinfekce a neutralizace na stabilitu barevné vrstvy tiskařské černě. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická.
- [8] AUTOR: KOLEKTIV PRACOVNÍKŮ STÁTNÍHO ÚSTŘEDNÍHO ARCHIVU V PRAZE POD VEDENÍM EMILIE BENEŠOVÉ]. Aby na nic a na nikoho nebylo zapomenuto k jubileu ústředního archivu českého státu 1954-2004 ; [Doprovodná publikace k výstavě pořádané Státním ústředním archivem v Praze Archivní areál Chodovec 28. září až 31. října 2004. Praha: Státní ústřední archiv, 2004. ISBN 9788086712116.
- [9] Hromadné odkyselování archivních a knihovních sbírek - stav v roce 1997. In: Vědecká knihovna v Olomouci. [online]. 2008 [cit. 2017-07-6].
Dostupné z: <http://www.vkol.cz/cs/dokumenty/knihovni-obzor/ko-1997-1/clanek/hromadne-odkyselovani-archivnich-a-knihovnich-sbirek---stav-v-roce-1997/>
- [10] EXELOVÁ, Brigita. Hromadné odkyselování dokumentů v knihovnách a archivech České republiky. Knihovna[online]. 2011, roč. 22, č. 2, s. 5-27 [cit. 2017-07-6].
Dostupné z:
http://oldknihovna.nkp.cz/knihovna112/11205.htm?utm_source=Viber&utm_medium=Chat&utm_campaign=Private
- [11] ISO 5630/3. Papír a lepenka - Urýchlené starnutie: Časť 3: Pôsobenie tepla a vlhka pri teplote 80 °C a 65% relatívnej vlhkosti. 2. vyd. 1999.